

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15318

( P 2 0 0 1 - 1 5 3 1 8 A )

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H01F 1/11		H01F 1/11	Q
C01G 49/00		C01G 49/00	C
G11B 5/712		G11B 5/712	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全19頁)

(21) 出願番号	特願2000-126823 (P 2000-126823)	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
(22) 出願日	平成12年4月27日 (2000.4.27)	(72) 発明者	林 一之 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式 会社大竹創造センター内
(31) 優先権主張番号	特願平11-121491	(72) 発明者	森井 弘子 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式 会社大竹創造センター内
(32) 優先日	平成11年4月28日 (1999.4.28)	(72) 発明者	神垣 守 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式 会社大竹創造センター内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末及び該板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を用いた磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 ビヒクル中への分散性が優れており、且つ、高い黒色度と低い体積固有抵抗値を有する板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得る。

【解決手段】 板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~0.2  $\mu$ mの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5~10重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~0.2 $\mu$ mの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5~10重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末。

【請求項2】 板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に下層としてアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上が被覆され、上層としてフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~0.2 $\mu$ mの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5~10重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末。

【請求項3】 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される磁性粒子粉末及び結合剤樹脂を含む磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、上記磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2記載の板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことによりビヒクル中への分散性が優れており、且つ、高い黒色度と低い体積固有抵抗値を有する磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を提供するとともに、該板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を用いることにより、磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末量を可及的に少なくしても光透過率が小さく、且つ、表面電気抵抗値が低く、しかも、表面が平滑である磁気記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高出力特性、殊に周

波数特性の向上、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】殊に、ビデオテープの高密度記録化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数は短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度は著しく浅くなる傾向にある。

【0004】短波長信号に対して、磁気記録媒体の出力特性、殊に、S/N比を向上させるためには、磁性粒子粉末の高性能化、即ち、高保磁力値化、微粒子化及び高分散化等や磁気記録層の薄層化及び磁性塗膜表面の平滑化が要求されている。

【0005】一般に、高保磁力値を有する磁性粒子粉末としては、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末及び板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末等が知られている。

【0006】上記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、安定な酸化物であるため、殊に、長期に亘って記録内容を保持する必要のあるデータテープ分野における需要が大きい。

【0007】しかし、このマグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は安定な酸化物であることに起因して粒子内部の電子移動が少ないため、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い体積固有抵抗値を有することが知られており、これを磁性粒子粉末として用いた磁気記録媒体は、表面電気抵抗値が、殊に、 $1.0 \times 10^{11} \Omega / \text{cm}^2$ を超えて高くなるという欠点を有している。

【0008】表面電気抵抗値が高い磁気記録媒体は、静電的な帯電量の増加を招来することともあいまって、磁気記録媒体の製造時や使用時に、磁気記録媒体の切断くずや塵埃等が磁気記録媒体表面に付着し、その結果、ドロップアウトが増加するという問題がある。そこで、磁気記録媒体の表面電気抵抗値を、殊に、 $10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ 以下に低下させるために体積固有抵抗値ができるだけ低いマグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が強く要求されている。

【0009】一方、現在、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の終端判定は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われている。前述した通り、磁気記録媒体の高性能化の要求に伴って、磁気記録層中に分散されている磁性粒子粉末が微粒子化し、磁気記録媒体が薄層化すると、磁気記録層全体の光透過率が大きくなり、ビデオデッキによる終端の検知が困難となる。そこで、磁気記録層中にカーボンブラック微粒子粉末を磁性粒子粉末100重量部に対して通常6~12重量部程度添加して光透過率を小さくすることが行われている。そのため、現行のビデオテープにおいては磁気記録層中へのカーボンブラック微粒子粉末等の添加は必須となっている。

【0010】このように、磁気記録層中にカーボンプラ

10

20

30

40

50

ック微粒子粉末を多量に添加すると、カーボンブラック微粒子粉末が導電性を有しているため、磁気記録媒体の光透過率を小さくするだけでなく、表面電気抵抗値を低下させることができるが、一方、カーボンブラック微粒子粉末は平均粒子径0.002~0.05 $\mu$ m程度の微粒子粉末であって、BET比表面積値が大きく、溶剤による濡れが悪いという特性を有していることに起因して、ビヒクル中への分散が困難であるため、表面が平滑な磁気記録媒体を得ることが困難となる。そして、磁気記録層中に非磁性成分が増加するため、磁気記録媒体の電磁変換特性を低下させて高密度記録化を阻害するばかりでなく、磁気記録層の薄層化をも阻害する原因となる。

【0011】そこで、磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末の量を可及的に少なく、殊に、磁性粒子粉末100重量部に対して6重量部未満にしても光透過率が十分小さく、且つ、表面電気抵抗値が十分低い磁気記録媒体を得るために、黒色度が優れており、且つ、体積固有抵抗値が低い板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が強く要求されている。

【0012】従来、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を用いた磁気記録媒体の表面電気抵抗値を低くする方法として、前述した通り、磁気記録層中にカーボンブラック微粒子粉末を多量に添加する方法と磁性粒子粉末自体の体積固有抵抗値を小さくする方法が知られており、後者の方法として、板状六方晶フェライト粒子粉末に $Fe^{3+}$ を含有させる方法（特開昭62-154228号公報、特開平2-208821号公報等）や板状六方晶フェライト粒子粉末を水素ガス気流中100~450℃で加熱還元処理した後、炭酸ガス気流中で処理することにより粒子表面に2~20重量%の炭素を被着させる方法（特開平4-157615号公報等）等が知られている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】黒色度が優れており、且つ、体積固有抵抗値が低い板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような諸特性を十分満たす板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は未だ得られていない。

【0014】即ち、前出公知の $Fe^{3+}$ を含有する板状六方晶フェライト粒子粉末は、体積固有抵抗値は低いものであるが、後出比較例に示す通り、黒色度が十分とはいえないものであり、該板状六方晶フェライト粒子粉末を用いた磁気記録媒体の光透過率も十分低いとはいえないものであった。また、 $Fe^{3+}$ を含有していることによりビヒクル中における分散性が低下するため、表面が平滑である磁気記録層を得ることは困難であった。しかも、該板状六方晶フェライト粒子粉末は、 $Fe^{3+}$ が $Fe^{2+}$ に酸化されやすいことに起因して、酸化安定性が劣り、保

磁力値が経時的に変化するという欠点を有している。

【0015】また、前出公知の粒子表面に炭素を被着させた板状六方晶フェライト粒子粉末は、黒色度が優れており、且つ、体積固有抵抗値が低いものではあるが、板状六方晶フェライト粒子粉末を水素ガス気流中で加熱処理するという製法に起因して、後述比較例に示す通り必然的に $Fe^{3+}$ を含有していることによって、上記と同様に保磁力値が経時的に変化するという欠点を有している。そして、この板状六方晶フェライト粒子粉末は粒子表面への炭素の付着力が弱く、ビヒクル中における分散に際して炭素が脱離しやすく、その結果、ビヒクル中における分散性が低下し、得られた磁気記録媒体は、後出比較例に示す通り、光透過率が大きく、また、表面が平滑とはいえないものであった。

【0016】そこで、本発明は、 $Fe^{3+}$ を含有させることなく黒色度が優れており、且つ、体積固有抵抗値が低い板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0017】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0018】即ち、本発明は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~0.2 $\mu$ mの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5~10重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に下層としてアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上が被覆され、上層としてフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~0.2 $\mu$ mの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5~10重量部であることを特徴とする磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末及び非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される磁性粒子粉末及び結合剤樹脂を含む磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、上記磁性粒子粉末が前記いずれかの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体で

ある。

【0019】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0020】先ず、本発明に係る磁気記録媒体用板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末について述べる。

【0021】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、芯粒子粉末である板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~0.2 $\mu$ mの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末である。

【0022】本発明における芯粒子粉末である板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、Ba、Sr又はBa及びSrを含有する板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末並びにこれらにCo、Ni、Zn、Mn、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Cu、Mo等の2価及び4価の金属から選ばれた保磁力値低減剤の1種又は2種以上を含有させた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末等である。

【0023】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の平均粒子径（板面径）は、0.009~0.18 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.019~0.18 $\mu$ m、更により好ましくは0.027~0.18 $\mu$ mである。

【0024】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の平均粒子径が0.18 $\mu$ mを超える場合には、得られる板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末もまた粗大粒子となり、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。0.009 $\mu$ m未満の場合には、粒子の微粒子化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面へのフルオロアルキルシランによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。

【0025】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の平均厚みは0.0005~0.045 $\mu$ mが好ましい。

【0026】平均厚みは上記平均粒子径の上限値及び下限値と同様の理由により、0.0009~0.045 $\mu$ mがより好ましく、更により好ましくは0.0014~0.045 $\mu$ mである。

【0027】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末のBET比表面積値は30~200 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

【0028】BET比表面積値は、上記平均粒子径など

の上限値及び下限値と同様の理由により、35~150 $\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましく、更により好ましくは38~100 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0029】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の板状比（平均粒子径と平均厚みの比）（以下、「板状比」という。）は2.0~20.0が好ましく、より好ましくは2.5~15.0、更により好ましくは3.0~10.0である。板状比が20.0を超える場合には、粒子間のスタッキングが多くなり、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面へのフルオロアルキルシランによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。2.0未満の場合には、得られる磁気記録媒体の塗膜強度が小さくなる。

【0030】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の板面径の幾何標準偏差値は1.7以下が好ましく、より好ましくは1.6以下であり、更に好ましくは1.5以下である。幾何標準偏差値が1.7を超える場合には、存在する粗大粒子によって均一な分散が阻害されるため、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面へのフルオロアルキルシランによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理が困難となる。幾何標準偏差値の下限値は1.01であり、1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0031】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の黒色度は、通常 $L^*$ 値の下限値が18.0を超え、上限値は34.0、好ましくは33.0である。 $L^*$ 値が34.0を超える場合には、明度が高くなり十分な黒色度を有する板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得ることができない。

【0032】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の体積固有抵抗値は、前述した通り、通常 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

【0033】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁気特性は、保磁力値が39.8~318.3 $\text{kA}/\text{m}$ （500~4000 $\text{Oe}$ ）が好ましく、より好ましくは51.7~318.3 $\text{kA}/\text{m}$ （650~4000 $\text{Oe}$ ）であり、飽和磁化値が40~70 $\text{Am}^2/\text{kg}$ （40~70 $\text{emu}/\text{g}$ ）が好ましく、より好ましくは45~70 $\text{Am}^2/\text{kg}$ （45~70 $\text{emu}/\text{g}$ ）である。

【0034】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子である板状マグネトプランバイト型フェライト粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子に相似する粒子形態を有しているとともに、芯粒子よりも若干大きい粒子サイズを有している。

【0035】即ち、本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、平均粒子径（平均板面径）が0.01~0.2 $\mu$ mであって、平均厚み

が $0.0005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ であり、板状比が $2.0 \sim 20.0$ である。

【0036】平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ を超える場合には、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が大粒子となり、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する。得られる塗膜の表面平滑性及び磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性を考慮すれば、平均粒子径は $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。

【0037】平均厚みは上記平均粒子径の上限値及び下限値と同様の理由により、 $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.0015 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である。

【0038】板状比が $20.0$ を超える場合には、粒子間のスタッキングが多くなり、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が悪くなったり粘度が増加する場合がある。板状比が $2.0$ 未満の場合には、得られる磁気記録媒体の塗膜強度が小さくなる。得られる磁気記録媒体の塗膜強度と磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性を考慮すれば、板状比は $2.5 \sim 15.0$ が好ましく、より好ましくは $3.0 \sim 10.0$ である。

【0039】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末のBET比表面積値は $30 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $35 \sim 150 \text{m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは $38 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が $30 \text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。BET比表面積値が $200 \text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する。

【0040】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の板面径の幾何標準偏差値は $1.7$ 以下であることが好ましい。 $1.7$ を超える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与えるために好ましくない。塗膜の表面平滑性を考慮すれば、幾何標準偏差値は $1.6$ 以下がより好ましく、更により好ましくは $1.5$ 以下である。工業的な生産性を考慮すれば、板面径の幾何標準偏差値の下限値は $1.01$ であ

り、 $1.01$ 未満のものは工業的に得られ難い。

【0041】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の体積固有抵抗値は、 $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm} \sim 5.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、更により好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合には、得られる磁気記録媒体の表面電気抵抗値を十分に低減することが困難となる。

【0042】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の黒色度は、上限値が $L^*$ 値で $27.0$ 、好ましくは $L^*$ 値が $26.0$ 、より好ましくは $L^*$ 値が $25.0$ である。 $L^*$ 値が $27.0$ を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が十分とは言えない。板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の黒色度の下限値は、 $L^*$ 値が $15.0$ 程度である。

【0043】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末のカーボンブラックの脱離率は $20\%$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\%$ 以下である。カーボンブラックの脱離率が $20\%$ を超える場合には、磁性塗料の製造時において、脱離したカーボンブラックによりビヒクル中での均一な分散が阻害される場合がある。

【0044】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の $\text{Fe}^{2+}$ に対する $\text{Fe}^{3+}$ 量（以下、「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 」と表わす。）は $0.01$ 以下であり、好ましくは $0.005$ 以下である。 $\text{Fe}^{2+}$ は $\text{Fe}^{3+}$ に酸化されやすいため、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が $0.01$ を超える場合には、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の保磁力値が経時的に変化しやすくなる。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の下限値は $0$ である。

【0045】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁気特性は、保磁力値が $39.8 \sim 318.3 \text{kA/m}$ （ $500 \sim 4000 \text{Oe}$ ）が好ましく、より好ましくは $51.7 \sim 318.3 \text{kA/m}$ （ $650 \sim 4000 \text{Oe}$ ）であって、飽和磁化値は $40 \sim 70 \text{Am}^2/\text{kg}$ （ $40 \sim 70 \text{emu/g}$ ）が好ましく、より好ましくは $45 \sim 70 \text{Am}^2/\text{kg}$ （ $45 \sim 70 \text{emu/g}$ ）である。

【0046】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の経時による保磁力値の変化率は $3\%$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\%$ 以下である。

【0047】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末における被覆物は、化1で表わされるフルオロアルキルシランから生成されるフッ素含有オルガノシラン化合物からなる。

【化1】



$\text{R}^1: -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{R}^2: -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{OCH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_5$

$m: 0 \sim 15$

$n: 1 \sim 3$  の整数

【0048】フルオロアルキルシランとしては、具体的には、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0049】カーボンブラック微粒子粉末の脱離率及び付着効果を考慮すると、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が好ましく、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が最も好ましい。

【0050】フルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物の被覆量は、被覆板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に対し、Si換算で0.02～5.0重量%であることが好ましい。より好ましくは0.03～4.0重量%、更に好ましくは0.05～3.0重量%である。

【0051】0.02重量%未満の場合には、十分な黒色度と低い体積固有抵抗値を有する板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得ることが困難である。

【0052】5.0重量%を超える場合には、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にカーボンブラックを十分付着させることができるが、得られる板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の黒色度が飽和するので必要以上に被覆する意味がない。

【0053】カーボンブラックの付着量は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5～10重量部である。

【0054】0.5重量部未満の場合には、カーボンブラックの付着量が少ないため、十分な黒色度と低い体積固有抵抗値を有する板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得ることが困難となる。

【0055】10重量部を超える場合には、得られる板

状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は十分な黒色度と低い体積固有抵抗値を有しているが、カーボンブラックの付着量が多いため、カーボンブラックが板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面から脱離しやすくなり、その結果、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する場合がある。

【0056】カーボンブラックの付着厚みは、0.04 μm以下が好ましく、より好ましくは0.03 μm以下、更に好ましくは0.02 μm以下である。

【0057】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、必要により、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上の化合物（以下、「アルミニウムの水酸化物等による被覆」という。）で被覆しておいてもよく、アルミニウムの水酸化物等で被覆しない場合に比べ、カーボンブラックの脱離率をより低減することができるため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性がより向上する。

【0058】アルミニウムの水酸化物等の被覆量は、アルミニウムの水酸化物等が被覆された板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に対してAl換算、SiO<sub>2</sub>換算又はAl換算量とSiO<sub>2</sub>換算量との総和で0.01～20重量%が好ましい。

【0059】アルミニウムの水酸化物等の被覆量が0.01重量%未満である場合には、アルミニウムの水酸化物等を被覆したことによるカーボンブラックの脱離率低減効果が得られないため、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁性塗料の製造時におけるビヒクルへの分散性改良効果が得られない。

【0060】20重量%を超える場合には、アルミニウムの水酸化物等を被覆したことによるカーボンブラックの脱離率低減効果により、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁性塗料の製造時におけるビヒクルへの分散性改良効果が十分に得られるため、必要以上に被覆する意味がない。

【0061】本発明に係るアルミニウムの水酸化物等で被覆されている板状黒色複合マグネトプランバイト型フ

20

30

40

50



ェライト粒子粉末は、アルミニウムの水酸化物等で被覆されていない本発明に係る板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、BET比表面積値、体積固有抵抗値、黒色度 $L^*$ 値、磁気特性、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 及び経時による保磁力値の変化率を有しているとともに、より改善されたカーボンブラックの脱離率を有している。

【0062】次に、本発明に係る磁気記録媒体について述べる。

【0063】本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体上と該非磁性支持体上に形成される板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末と結合剤樹脂とを含む磁気記録層とからなる。

【0064】非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステンレス等金属の箔や板及び各種の紙を使用することができ、その厚みは、その材質により種々異なるが、通常好ましくは1.0～300 $\mu$ m、より好ましくは2.0～200 $\mu$ mである。

【0065】磁気ディスクの場合、非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いられ、その厚みは、通常50～300 $\mu$ m、好ましくは60～200 $\mu$ mである。磁気テープの場合は、ポリエチレンテレフタレートの場合、その厚みは、通常3～100 $\mu$ m、好ましくは4～20 $\mu$ m、ポリエチレンナフタレートの場合、その厚みは、通常3～50 $\mu$ m、好ましくは4～20 $\mu$ m、ポリアミドの場合、その厚みは、通常2～10 $\mu$ m、好ましくは3～7 $\mu$ mである。

【0066】結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合樹脂、ウレタンエラストマー、ブタジエン-アクリロニトリル共重合樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネート、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。

【0067】また、各結合剤樹脂には-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>M、-OPO<sub>3</sub>M<sub>1</sub>、-NH<sub>2</sub>等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。磁性塗料製造時における板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末のビヒクル中への分散性を考慮すれば、極性基として-COOH、-SO<sub>3</sub>Mを含有している結合剤樹脂が好ましい。

【0068】非磁性支持体上に形成された磁気記録層の塗膜厚さは、0.01～5.0 $\mu$ mの範囲である。0.

01 $\mu$ m未満の場合には、均一な塗布が困難で塗りむら等が生じやすくなるため好ましくない。5.0 $\mu$ mを超える場合には、反磁界の影響のため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。好ましくは0.1～4.0 $\mu$ mの範囲である。

【0069】磁気記録層中における板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対して板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末が5～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。

【0070】板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末が5重量部未満の場合には、磁性塗料中の板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末が少なすぎるため、塗膜を形成した時に、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の連続分散した層が得られず、塗膜表面の平滑性及び塗膜強度が不十分となる。2000重量部を超える場合には、結合剤樹脂の量に対して板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末が多すぎるため、磁性塗料中で板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末が十分に分散されず、その結果、塗膜を形成した時に、表面が十分平滑な塗膜が得られ難い。また、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末が結合剤樹脂によって十分にバインドされないために、得られた塗膜はもろいものとなりやすい。

【0071】本発明に係る磁気記録媒体は、磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末量を板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して6重量部未満にすることができ、好ましくは、5重量部未満、より好ましくは3重量部未満にすることができる。

【0072】また、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の粒子サイズが大きく、カーボンブラックの付着量が多い、殊に、板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対してカーボンブラックを7～10重量部付着させた板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を磁性粒子粉末として用いた場合には、磁気記録層中へのカーボンブラック微粒子粉末の添加を省略する事も期待できる。

【0073】尚、磁気記録層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等が必要により結合剤樹脂100重量部に対して0.1～50重量部程度含まれていてもよい。

【0074】本発明に係る磁気記録媒体は、磁性粒子粉末として、アルミニウムの水酸化物等によって被覆されていない板状マグネトブランバイト型フェライト粒子を芯粒子として用いた本発明に係る板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を用いた場合には、保磁力値が39.8～318.3kA/m（500～4

0000e)、好ましくは51.7~318.3kA/m(650~4000e)、角形比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.82~0.95、好ましくは0.83~0.95であって、塗膜の光沢度が165~300%、好ましくは170~300%、塗膜の線吸収係数が $1.20 \sim 10.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、好ましくは $1.25 \sim 10.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、塗膜の表面粗度Raが12.0nm以下、好ましくは2.0~11.0nm、より好ましくは2.0~10.0nm、表面電気抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $7.5 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下であって、ヤング率は124~160、好ましくは125~160である。

【0075】本発明に係る磁気記録媒体は、磁性粒子粉末として、アルミニウムの水酸化物等によって被覆されている板状マグネトプランバイト型フェライト粒子を芯粒子として用いた本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を用いた場合には、保磁力値が39.8~318.3kA/m(500~4000e)、好ましくは51.7~318.3kA/m(650~4000e)、角形比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.82~0.95、好ましくは0.83~0.95であって、塗膜の光沢度が170~300%、好ましくは175~300%、塗膜の線吸収係数が $1.20 \sim 10.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、好ましくは $1.25 \sim 10.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、塗膜の表面粗度Raが11.5nm以下、好ましくは2.0~10.5nm、より好ましくは2.0~9.5nm、表面電気抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $7.5 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以下であって、ヤング率は125~160、好ましくは126~160である。

【0076】次に、本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の製造法について述べる。

【0077】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末のフルオロアルキルシランによる被覆は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末とフルオロアルキルシランとを機械的に混合攪拌したり、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末にフルオロアルキルシランを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したフルオロアルキルシランは、ほぼ全量が板状マグネトプランバイト型フェライト粒子の粒子表面に被覆され、その1部が被覆工程を経ることによって生成するフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においてもその後のカーボンブラックの付着に影響することはない。

【0078】フルオロアルキルシランを均一に板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に被

覆するためには、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の凝集をあらかじめ粉碎機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0079】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末とフルオロアルキルシランとの混合攪拌やカーボンブラック微粒子粉末と粒子表面にフルオロアルキルシランが被覆されている板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール形混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができる。本発明の実施にあたっては、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0080】上記ホイール型混練機としては、具体的に、エッジランナー(「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である)、マルチマル、ストッツミル、ウエットバンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウエットバンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。上記ボール型混練機としては、具体的に、振動ミル等がある。上記ブレード型混練機としては、具体的に、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等がある。上記ロール型混練機としては、具体的に、エクストルーダー等がある。

【0081】混合攪拌時における条件は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にフルオロアルキルシランができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ ( $2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$ )、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ ( $10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$ )、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ ( $15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$ )、処理時間は5~120分、好ましくは10~90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2~2000rpm、好ましくは5~1000rpm、より好ましくは10~800rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0082】フルオロアルキルシランの添加量は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.15~45重量部が好ましい。0.15重量部未満の場合には、黒色度及び体積固有抵抗値を改良できる程度にカーボンブラックを十分付着させることが困難である。45重量部を超える場合には、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に、十分な黒色度と低い体積固有抵抗値を付与できるだけカーボンブラックを付着させることができるため、必要以上に添加する意味がない。

【0083】粒子表面にフルオロアルキルシランが被覆されている板状マグネトプランバイト型フェライト粒子



粉末にカーボンブラック微粒子粉末を添加し、混合攪拌してフルオロアルキルシラン被覆にカーボンブラックを付着させる。必要により更に、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0084】得られた板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の被覆に用いられたフルオロアルキルシランは、これらの工程を経ることにより、最終的にはフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物となって被覆されている。

【0085】付着処理に用いるカーボンブラック微粒子粉末は、市販のファーンズブラック、チャンネルブラック等を使用することができ、具体的には、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、MA100、MA7、#1000、#2400B、#30、MA77、MA8、#650、MA11、#50、#52、#45、#2200B、MA600等（商品名：三菱化学株式会社（製））シースト9H、シースト7H、シースト6、シースト3H、シースト300、シーストFM等（商品名、東海カーボン株式会社（製））、Raven 1250、Raven 860、Raven 1000、Raven 1190 ULTRA（商品名：コロニヤン・ケミカルズ・カンパニー（製））、ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックEC600JD（商品名：ケッチェンブラック・インターナショナル株式会社（製））、BLACK PEARLS-L、BLACK PEARLS 1000、BLACK PEARLS 4630、VULCAN XC72、REGAL 660、REGAL 400（商品名：キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク（製））等が使用できる。

【0086】フッ素含有オルガノシラン化合物との親和性を考慮すれば、#3150、#3250、MA-100、MA7、#1000、#2400B、#30、BLACK PEARLS-L及びBLACK PEARLS 4630が好ましく、更に、導電性を考慮すれば、#3150、#3250がより好ましい。

【0087】付着処理に用いるカーボンブラック微粒子粉末の平均粒子径は0.002~0.05 $\mu$ m程度、より好ましくは0.002~0.035 $\mu$ m程度である。

【0088】0.002 $\mu$ m未満の場合には、カーボンブラック微粒子粉末があまりに微細となるため、取扱いが困難となる。

【0089】0.05 $\mu$ mを超える場合には、カーボンブラック微粒子粉末の粒子サイズが大きいため、フルオロアルキルシラン又はフッ素含有オルガノシラン化合物被覆へ均一に付着させるために非常に大きな機械的せん断力が必要となり、工業的に不利となる。

【0090】カーボンブラック微粒子粉末は、少量ずつを時間をかけながら、殊に5~60分程度をかけて添加するのが好ましい。

【0091】混合攪拌時における条件は、カーボンブラックが均一に付着するように、線荷重は19.6~1960N/cm (2~200Kg/cm)、好ましくは98~1470N/cm (10~150Kg/cm)、より好ましくは147~980N/cm (15~100Kg/cm)、処理時間は5~120分、好ましくは10~90分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は2~2000rpm、好ましくは5~1000rpm、より好ましくは10~800rpmの範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0092】カーボンブラック微粒子粉末の添加量は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5~10重量部である。0.5重量部未満の場合には、カーボンブラックの付着量が不十分であり、十分な黒色度及び低い体積固有抵抗値を有する板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が得られない。10重量部を超える場合には、十分な黒色度及び低い体積固有抵抗値を有する板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が得られるが、カーボンブラックの付着量が多くなるため粒子表面からカーボンブラックが脱離しやすくなり、その結果、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する。

【0093】乾燥乃至加熱処理を行う場合の加熱温度は、通常40~200℃が好ましく、より好ましくは60~150℃であり、処理時間は、10分~12時間が好ましく、30分~3時間がより好ましい。

【0094】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、必要により、フルオロアルキルシランとの混合攪拌に先立って、あらかじめ、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面をアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる1種又は2種以上の化合物で被覆しておいてもよい。

【0095】アルミニウムの水酸化物等による被覆は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後にpH値を調整することにより、前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる1種又は2種以上の化合物を被着し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0096】アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0097】アルミニウム化合物の添加量は、板状マグ

ネトプランバイト型フェライト粒子粉末に対して A1 換算で 0.01~20 重量%である。0.01 重量%未満である場合には、カーボンブラックの脱離率低減効果が得られるだけの十分な量のアルミニウムの水酸化物等を板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に被覆することが困難であり、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性改良効果が得られない。20 重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。また、非磁性成分であるアルミニウムの増加により板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁気特性が損なわれる。

【0098】ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用できる。

【0099】ケイ素化合物の添加量は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に対して SiO<sub>2</sub> 換算で 0.01~20 重量%である。0.01 重量%未満である場合には、カーボンブラックの脱離率低減効果が得られるだけの十分な量のケイ素の酸化物等を板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に被覆することが困難であり、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性改良効果が得られない。20 重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。また、非磁性成分であるケイ素の増加により板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁気特性が損なわれる。

【0100】アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合の添加量は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に対し、A1 換算量と SiO<sub>2</sub> 換算量との総和で 0.01~20 重量%が好ましい。

【0101】次に、本発明に係る磁気記録媒体の製造法について述べる。

【0102】本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む塗膜組成物を塗布し、塗膜を形成した後、乾燥して磁気記録層を形成することにより得られる。

【0103】溶剤としては、磁気記録媒体に汎用されているメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン及びその混合物等を使用することができる。

【0104】溶剤の使用量は、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末 100 重量部に対してその総量で 65~1000 重量部である。65 重量部未満では磁性塗料とした場合に粘度が高くなりすぎ塗布が困難となる。1000 重量部を超える場合には、塗膜を形成する際の溶剤の揮散量が多くなりすぎ工業的に不利となる。

【0105】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0106】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末及び板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の平均粒子径及び平均厚さ、並びにカーボンブラック微粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真(×30000)を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について粒子径、厚さをそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0107】板状比は、平均粒子径と平均厚さとの比で示した。

【0108】粒子径の幾何標準偏差値は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の粒子径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の粒子径と個数から統計学的手法に従って、対数正規確率紙上に横軸に粒子の粒子径を、縦軸に所定の粒子径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数(積算フルイ下)を百分率でプロットする。

【0109】そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する粒子径の値を読みとり、幾何標準偏差値=積算フルイ下84.13%における粒子径/積算フルイ下50%における粒子径(幾何平均径)に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が1に近いほど、粒子径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0110】比表面積は BET 法により測定した値で示した。

【0111】板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末及び板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子内部や粒子表面に存在する A1 量、Si 量、Ti 量及び Ni 量並びにフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物に含有される Si 量のそれぞれは「蛍光 X 線分析装置 3063 M 型」(理学電機工業株式会社製)を使用し、JIS K0119 の「けい光 X 線分析通則」に従って測定した。

【0112】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に付着しているカーボンブラック量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置 EMIA-2200 型」(株式会社堀場製作所製)を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0113】板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に付着しているカーボンブラックの付着厚みは、「透過型電子顕微鏡 JEM-2010」(日本電子株式会社(製))を用いて加速電圧 200 kV の条件下で撮影した電子顕微鏡写真を 10 倍に拡大した写真(×5,000,000)に写っている粒子の表面に付着しているカーボンブラックの平均的な厚み部分を測定することにより求めた。

【0114】板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末に付着しているカーボンブラックの脱離率(%)は、下記の方法により求めた値で示した。カーボンブラックの脱離率が0%に近いほど、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面からのカーボンブラックの脱離量が少ないことを示す。

【0115】板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末3gとエタノール40mlを50mlの沈降管に入れ、20分間超音波分散を行った後、120分静置し、比重差によって板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末と脱離したカーボンブラックを分離した。次いで、この板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末に再度エタノール40mlを加え、更に20分間超音波分散を行った後120分静置し、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末と脱離したカーボンブラックを分離した。この板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を100℃で1時間乾燥させ、前述の「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-2200型」(株式会社堀場製作所製)を用いて炭素量を測定し、下記式に従って求めた値をカーボンブラックの脱離率(%)とした。

【0116】カーボンブラックの脱離率(%) =  $[(W_a - W_e) / W_a] \times 100$

$W_a$  : 板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末のカーボンブラック付着量

$W_e$  : 脱離テスト後の板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末のカーボンブラック付着量

【0117】板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末及び板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の $F_{e''}/F_{e'}$ は、下記の方法で求めた値で示した。

【0118】まず、試料粉末中の全鉄量( $F_{e''}$ 及び $F_{e'}$ の総量)を、JIS M-8212の「鉄鉱石中の全鉄定量方法」に従って、重クロム酸カリウム標準液で滴定することにより求めた。

【0119】 $F_{e''}$ は、500ml三角フラスコに試料粉末0.5gを精秤し、内部の空気を窒素に置換しながら混酸50mlをメスシリンダーを用いて加え、加熱しながら試料粉末を溶解させた後、水200mlを加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液2~3滴加えて0.1N- $K_2Cr_2O_7$ 標準液で滴定することにより求めた。

【0120】 $F_{e''}$ は、上記全鉄量と $F_{e'}$ との差で示した。

【0121】板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末及び板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の黒色度は、試料0.5gとヒマシ油1.5mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150 $\mu$ m(6m

1)のアプリケーターを用いて塗布した塗布片(塗膜厚み:約30 $\mu$ m)を作製し、該塗料片について、多光源分光測色計MSC-IS-2D(スガ試験機株式会社製)を用いて測定を行い、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数 $L^*$ 値で示した。

【0122】ここで $L^*$ 値は明度を表わし、 $L^*$ 値が小さいほど黒色度が優れていることを示す。

【0123】板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末及び板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の体積固有抵抗値は、まず、測定試料0.5gを測り取り、KBr錠剤成形器(株式会社島津製作所)を用いて、 $1.37 \times 10^7$  Pa(140Kg/cm<sup>2</sup>)の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製した。

【0124】次いで、被測定試料を温度25℃、相対湿度60%の環境下に12時間以上暴露した後、この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、電気抵抗測定装置(model 4329A 横河北辰電気株式会社製)で15Vの電圧を印加して抵抗値 $R(\Omega)$ を測定した。

【0125】次いで、被測定(円柱状)試料の上面の面積 $A$ (cm<sup>2</sup>)と厚み $t$ (cm)を測定し、次式にそれぞれの測定値を挿入して、体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を求めた。

【0126】  
体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) =  $R \times (A / t)$

【0127】板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末及び磁気記録媒体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業株式会社製)を使用し、外部磁場795.8kA/m(10kOe)までかけて測定した。

【0128】板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の経時による保磁力値の経時率は、被測定試料粉末を温度60℃、相対湿度90%の環境下で1週間放置し、放置前後の保磁力値を測定し、その変化量を放置前の値で除した値を変化率として百分率で示した。

【0129】光透過の程度は、「自記光電分光光度計UV-2100」(株式会社島津製作所製)を用いて磁気記録媒体について測定した光透過率の値を下記式に挿入して算出した線吸収係数で示した。線吸収係数は、その値が大きいほど、光を透しにくいことを示す。

【0130】尚、光透過率の値を測定するにあたっては、上記磁気記録媒体に用いた非磁性支持体と同一の非磁性支持体をブランクとして用いた。

【0131】  
線吸収係数( $\mu\text{m}^{-1}$ ) =  $\{ \ln(1/t) \} / FT$   
 $t$  :  $\lambda = 900\text{nm}$ における光透過率(—)  
 $FT$  : 磁気記録層の膜厚( $\mu\text{m}$ )

【0132】塗膜の表面電気抵抗値は、被測定塗膜を温度25℃、相対湿度60%環境下に12時間以上暴露した後、幅6.5mmの金属製の電極に、幅6mmにスリットした塗膜を、塗布面が金属製電極に接触するように置き、その両端に各170gのおもりを付け、電極に塗布を密着させた後、電極間に500Vの直流電圧をかけて表面電気抵抗値を測定した。

【0133】磁気記録層の塗膜表面の光沢度は、「グロスメーターUGV-5D」（スガ試験機株式会社製）を用いて塗膜の45°光沢度を測定して求めた。

【0134】表面粗度Raは、「Surfcom-575A」（東京精密株式会社製）を用いて塗膜の中心線平均粗さを測定した。

【0135】塗膜強度は、「オートグラフ」（株式会社島津製作所製）を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「AVT-120」（日本ビクター株式会社製）」との相対値で表した。相対値が高いほど塗膜強度が良好であることを示す。

【0136】塗料粘度は、得られた塗料の25℃における塗料粘度を、E型粘度計EMD-R（株式会社東京計器製）を用いて測定し、ずり速度 $D=1.92\text{sec}^{-1}$ における値で示した。

【0137】磁気記録媒体を構成する非磁性支持体及び磁気記録層の各層の厚みは、下記のようにして測定した。

【0138】デジタル電子マイクロメーターK351C（安立電気株式会社製）を用いて、先ず、非磁性支持体の膜厚（A）を測定する。次に、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成された磁気記録層との厚み（B）（非磁性支持体の厚みと磁気記録層の厚みとの総和）を同様にして測定する。そして、磁気記録層の厚みは（B）-（A）で示した。

【0139】＜板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の製造＞板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末（ $\text{Ti}/\text{Fe}=2.0\text{mol}\%$ 、 $\text{Ni}/\text{Fe}=4.0\text{mol}\%$ 、平均粒子径 $0.033\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.01\mu\text{m}$ 、板状比3.3、幾何標準偏差値1.38、BET比表面積 $56.1\text{m}^2/\text{g}$ 、黒色度 $L^*$ 値31.5、体積固有抵抗値 $8.8\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 、保磁力値 $163.9\text{kA}/\text{m}$ （ $2060\text{Oe}$ ）、飽和磁化値 $51.5\text{Am}^2/\text{kg}$ （ $51.5\text{emu}/\text{g}$ ）） $20\text{kg}$ を、凝集を解きほぐすために、純水 $150\text{l}$ に攪拌機を用いて邂逅し、更に、「TKパイプラインホモミキサー」（製品名、特殊機化工業株式会社製）を3回通して板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を含むスラリーを得た。

【0140】次いで、この板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を含むスラリーを横型サンドグライnder「マイティーミルMHG-1.5L」（製品名、井上製作所株式会社製）を用いて、軸回転数 $2000\text{r}$

$\text{pm}$ において5回パスさせて、板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

【0141】得られた分散スラリーは、 $325\text{mesh}$ （目開き $44\mu\text{m}$ ）における篩残分は0%であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末のケーキを得た。この板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末のケーキを $120^\circ\text{C}$ で乾燥した後、乾燥粉末 $11.0\text{kg}$ をエッジランナー「MPUV-2型」（製品名、株式会社松本鋳造鉄工所製）に投入して、 $294\text{N}/\text{cm}$ （ $30\text{Kg}/\text{cm}$ ）の線荷重で15分間混合攪拌を行い、粒子粉末の凝集を軽く解きほぐした。

【0142】次に、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン（商品名：TSL8257：東芝シリコン（株）製） $220\text{g}$ を、エッジランナーを稼働させながら粒子粉末の凝集を解きほぐした上記板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末に添加し、 $294\text{N}/\text{cm}$ （ $30\text{Kg}/\text{cm}$ ）の線荷重で20分間混合攪拌を行い、板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に被覆物を形成させた。なお、この時の攪拌速度は $22\text{rpm}$ で行った。

【0143】次に、カーボンブラック微粒子粉末（粒子形状：粒状、粒子径 $0.022\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差値1.68、BET比表面積 $134\text{m}^2/\text{g}$ 、黒色度 $L^*$ 値16.6） $550\text{g}$ を、エッジランナーを稼働させながら10分間かけて添加し、更に $294\text{N}/\text{cm}$ （ $30\text{Kg}/\text{cm}$ ）の線荷重で30分間混合攪拌を行い、上記被覆物にカーボンブラックを付着させた後、乾燥機を用いて $80^\circ\text{C}$ で120分間加熱処理を行い、板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末を得た。なお、この時の攪拌速度は $22\text{rpm}$ で行った。

【0144】得られた板状黒色複合マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末の平均粒子径は $0.035\mu\text{m}$ 、平均厚さは $0.011\mu\text{m}$ 、板状比は3.2であった。幾何標準偏差値は1.38であり、BET比表面積は $59.0\text{m}^2/\text{g}$ 、黒色度 $L^*$ 値は22.6、体積固有抵抗値は $3.8\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 、保磁力値は $164.4\text{kA}/\text{m}$ （ $2066\text{Oe}$ ）、飽和磁化値は $48.9\text{Am}^2/\text{kg}$ （ $48.9\text{emu}/\text{g}$ ）、カーボンブラック脱離率は4.3%、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ は0.0、保磁力値の変化率は0.0%であり、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物の被覆量はS換算で0.11重量%であった。付着しているカーボンブラック量はC換算で4.71重量%（板状マグネトブランバイト型フェライト粒子粉末 $100$ 重量部に対して $5$ 重量部に相当する）であり、粒子表面のカーボンブラックの付着厚みは $0.0022\mu\text{m}$ であった。電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックがほとんど認められないことから、カーボンブラックのほぼ全量がトリデカフルオロオクチルトリメトキ

シシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物の被覆に付着していることが認められた。

【0145】比較のため、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランを被覆することなく、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末とカーボンブラック微粒子粉末とを同様にエッジランナーで混合攪拌して得られた混合粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックが板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に付着しておらず、両粒子粉末がバラバラに混在していることが認められた。

【0146】＜磁気記録媒体の製造＞上記で得られた板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末 12 g、研磨剤（商品名：AKP-50、住友化学株式会社製）1.2 g、カーボンブラック微粒子粉末（商品名：#3050、三菱化学株式会社製）0.06 g、結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビ

板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末	100重量部
スルホン酸ナトリウム基を有する	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂	10重量部
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂	10重量部
研磨剤（AKP-50）	10重量部
カーボンブラック微粒子粉末（#3050）	1.0重量部
潤滑剤（ミリスチン酸：ステアリン酸ブチル＝1：2）	3.0重量部
硬化剤（ポリイソシアネート）	5.0重量部
シクロヘキサノン	64.9重量部
メチルエチルケトン	162.2重量部
トルエン	97.3重量部

【0149】得られた磁性塗料の塗料粘度は2,853 cPであった。

【0150】得られた磁性塗料を厚さ12 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションを用いて45 μmの厚さに塗布した後、磁場中において配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応を行い1.27 cm（0.5インチ）幅にスリットして磁気テープを得た。磁気記録層の厚みは3.5 μmであった。

【0151】得られた磁気テープは、保磁力値が167.0 kA/m（2,099 Oe）、角型比（Br/Bm）が0.89、光沢度が185%、線吸収係数が1.40 cm<sup>-1</sup>、表面電気抵抗値が9.6 × 10<sup>8</sup> Ω/cm<sup>2</sup>、表面粗度Raが7.8 nm、ヤング率（相対値）が136であった。

【0152】

【作用】本発明において最も重要な点は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末、必要により、該板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上の化合物が被覆されている板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末のいずれかの粒子粉末

ニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%）及びシクロヘキサノンとを混合して混合物（固形分率78%）を得、この混合物を更にプラストミルで30分間混練して混練物を得た。

【0147】この混練物を140 mlガラス瓶に1.5 mmφガラスビーズ95 g、追加結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤（メチルエチルケトン：トルエン＝1：1）70重量%）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って磁性塗料を得た。その後、潤滑剤及び硬化剤を加え、さらに、ペイントシェーカーで15分間混合・分散した。

【0148】得られた磁性塗料の組成は下記の通りであった。

の粒子表面にフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が被覆されており、該フッ素含有オルガノシラン化合物被覆の少なくとも1部にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01～0.2 μmの板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末であって、上記カーボンブラックの付着量が前記板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末100重量部に対して0.5～10重量部である板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことによりビヒクル中への分散性が優れており、且つ、高い黒色度と低い体積固有抵抗値を有するという事実である。

【0153】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の黒色度が優れている理由について、本発明者は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に均一且つ緻密に付着されているカーボンブラックによって板状マグネトプランバイト型フェライト粒子の色が打ち消され、カーボンブラック本来の色が発揮されることによるものと考えている。

【0154】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が低い体積固有抵抗値を有

する理由について、本発明者は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に、導電性に優れたカーボンブラックを均一且つ緻密に付着することができたことによるものと考えている。

【0155】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ない理由について、本発明者は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子内部や粒子表面に含有されている Si、Al、Fe 等の金属元素とカーボンブラックが付着しているフルオロアルキルシランが有しているアルコキシ基との間で、メタロキサン結合 ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{M}$  (但し、M は Si、Al、Fe 等の板状マグネトプランバイト型フェライト粒子に含まれている金属原子である。)) が形成されることにより、カーボンブラックが付着しているフッ素含有オルガノシラン化合物が板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に強固に結合するためと考えている。

【0156】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が優れている理由について、本発明者は、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことに起因して、カーボンブラックによって系内の分散が阻害されなことが、及び、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にカーボンブラックが付着していることにより粒子表面に凹凸が生じ、スタッキングしやすい板状粒子相互間の接触が抑制されるとともに、カーボンブラックが非磁性であることにより磁氣的凝集が生じにくくなっているためと考えている。

【0157】そして、上記板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を磁性粒子粉末として用いた場合には、光透過率が小さく、且つ、表面電気抵抗値が低く、しかも、磁気記録層の表面平滑性が向上した磁気記録媒体を得ることができるという事実である。

【0158】磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末量を可及的に減少させても光透過率が小さい磁気記録媒体を得ることができる理由について、本発明者は、微粒子であることに起因して、通常は凝集体として挙動するカーボンブラックが、本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の場合には、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物を介することによって均一且

つ緻密に付着されているため、カーボンブラックの個々がより効果的に機能しているためと考えている。

【0159】磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末量を可及的に減少させても表面電気抵抗値が低い磁気記録媒体を得ることができる理由について、本発明者は、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が粒子表面で相互に接触しながら塗膜中に均一に分散していることに起因して、上記板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面に均一且つ緻密に付着しているカーボンブラックが相互に接触しながら連鎖と連なっていることによるためと考えている。

【0160】磁気記録媒体の表面平滑性が優れている理由について、本発明者は、板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の粒子表面にカーボンブラックが付着していることにより粒子表面に凹凸が生じ、スタッキングしやすい板状粒子相互間の接触が抑制されるとともに、カーボンブラックが非磁性であることにより磁氣的凝集が生じにくくなっているため、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末のビヒクル中における分散性が向上するためと考えている。

【0161】本発明に係る磁気記録媒体の表面平滑性が優れている理由について、本発明者は、本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないこと及び磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末量を可及的に減少させることができるため、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散がカーボンブラックによって阻害されることがなく、しかも、上記理由により板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末自体の分散性が優れていることによるものと考えている。

【0162】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0163】芯粒子 1 ～ 2

各種の板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を準備し、上記発明の実施の形態と同様にして凝集が解きほぐされた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得た。

【0164】これら板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の諸特性を表 1 に示す。

【0165】

【表 1】



芯粒子	種類	板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の特性											
		粒子 形状	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	平均 厚み ( $\mu\text{m}$ )	板状比 (-)	幾何標 準偏差 値 (-)	BET比 表面積 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	保磁力値		飽和磁化値		体積固有 抵抗値 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	黒色度 L*値 (-)
								(kA/m)	(Oe)	( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	(emu/g)		
芯粒子1	バリウムフェライト粒子 (Ti/Fe=3.15mol%) (Ni/Fe=5.9mol%)	板状	0.050	0.012	4.2	1.35	45.1	135.4	1,701	55.3	55.3	$8.6\times 10^8$	32.8
# 2	バリウムフェライト粒子 (Ti/Fe=1.5mol%) (Ni/Fe=2.8mol%)	板状	0.032	0.009	3.6	1.40	58.8	205.9	2,587	50.1	50.1	$6.7\times 10^8$	31.6

## 【0166】芯粒子3

芯粒子1の凝集が解きほぐされた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末20kgと水150lとを用いて、前記発明の実施の形態と同様にして得られた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を含むスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH値を10.5に調整した後、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lとした。このスラリー150lを加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0mol/lのアルミン酸ナトリウム溶液5444ml（板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末に対してA1換算で1.0重量%に相当する）を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態

で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得た。

【0167】この時の主要製造条件を表2に、得られた粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0168】尚、表面処理工程における被覆物の種類のAはアルミニウムの水酸化物を表わし、Sはケイ素の酸化物を表わす。

【0169】

【表2】

芯粒子	芯粒子 の種類	表面処理工程					
		表面処理物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子3	芯粒子1	アルミン酸ナトリウム	Al	1.0	A	Al	0.98
# 4	# 2	3号水ガラス	SiO <sub>2</sub>	0.75	S	SiO <sub>2</sub>	0.72
# 5	# 2	硫酸アルミニウム 3号水ガラス	Al SiO <sub>2</sub>	2.0 0.5	A S	Al SiO <sub>2</sub>	1.93 0.46

## 【0170】

【表3】

芯粒子	表面処理済板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の特性										
	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	平均 厚み ( $\mu\text{m}$ )	板状比 (-)	幾何標準 偏差値 (-)	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	保磁力値		飽和磁化値		体積固有 抵抗値 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	黒色度 L*値 (-)
						(kA/m)	(Oe)	(Am <sup>2</sup> /kg)	(emu/g)		
芯粒子3	0.050	0.012	4.2	1.35	46.0	135.5	1,703	54.8	54.8	$9.0\times 10^8$	33.0
# 4	0.032	0.009	3.6	1.40	60.1	206.1	2,590	49.6	49.6	$7.1\times 10^8$	31.8
# 5	0.032	0.010	3.2	1.40	62.5	205.8	2,586	48.2	48.2	$8.9\times 10^8$	31.9

## 【0171】芯粒子4及び5

板状マグネトプランバイト型フェライト粒子の種類、表面処理工程における表面被覆物の種類及び量を種々変えた以外は芯粒子3と同様にして表面処理済板状マグネト

プランバイト型フェライト粒子粉末を得た。

【0172】この時の主要製造条件を表2に、得られた表面処理済板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の諸特性を表3に示す。

## 【0173】実施例1～5、比較例1～5

芯粒子の種類、フルオロアルキルシランによる被覆工程におけるフルオロアルキルシランの有無、種類及び添加量、エッジランナーによる処理条件、カーボンブラックの付着工程におけるカーボンブラック微粒子粉末の種類及び添加量、エッジランナーによる処理条件を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得た。実施例1～5の各実施例で得られた板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックがほとんど認められな

いことから、カーボンブラックのほぼ全量がフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物被覆に付着していることが確認された。

【0174】尚、使用したカーボンブラック微粒子粉末A乃至Cの諸特性を表4に示す。

【0175】この時の主要処理条件を表5に、得られた板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の諸特性を表6に示す。

## 【0176】

【表4】

カーボンブラック 微粒子の種類	カーボンブラック微粒子粉末の特性				
	粒子形状	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	幾何標準 偏差値 (-)	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	黒色度 L*値 (-)
カーボンブラックA	粒状	0.022	1.78	133.6	14.6
〃B	粒状	0.015	1.56	265.3	15.2
〃C	粒状	0.030	2.06	84.6	17.0

## 【0177】

【表5】

実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	黒色複合板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の製造											
		フルオロアルキルシランによる被覆工程						カーボンブラックの付着工程					
		添加物		エッジランナー処理			被覆量	カーボンブラック		エッジランナー処理			被覆量
		種類	添加量 (重量部)	線荷重		時間	(SI換算)	種類	添加量 (重量部)	線荷重		時間	(C換算)
				(N/cm)	(Kg/cm)	(min)	(重量%)			(N/cm)	(Kg/cm)	(min)	(重量%)
実施例1	芯粒子1	トリデカフルオロオクチルトリメチルシラン	2.0	588	60	30	0.11	A	7.5	588	60	20	6.96
〃2	〃2	ヘプタデカフルオロデシルトリメチルシラン	4.0	441	45	30	0.19	A	5.0	441	45	45	4.75
〃3	〃3	トリフルオロプロピルトリメチルシラン	3.0	294	30	45	0.37	A	5.0	294	30	30	4.74
〃4	〃4	トリデカフルオロオクチルトリメチルシラン	1.0	588	60	30	0.06	B	10.0	588	60	20	9.08
〃5	〃5	ヘプタデカフルオロデシルトリメチルシラン	5.0	441	45	30	0.23	C	10.0	441	45	30	9.07
比較例1	〃1	—	—	—	—	—	—	A	2.0	588	60	30	1.96
〃2	〃1	トリデカフルオロオクチルトリメチルシラン	1.0	588	60	30	0.06	—	—	—	—	—	—
〃3	〃2	トリデカフルオロオクチルトリメチルシラン	0.5	588	60	30	0.03	A	0.01	588	60	30	0.01
〃4	〃2	トリデカフルオロオクチルトリメチルシラン	0.005	588	60	30	$3 \times 10^{-4}$	B	5.0	588	60	30	4.75
〃5	〃1	$\gamma$ -アミノプロピルトリメチルシラン	1.0	588	60	30	0.13	C	2.0	588	60	30	1.96

## 【0178】

【表6】

実施例	板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の特性													
	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	平均 厚み ( $\mu\text{m}$ )	板状比 (-)	幾何標 準偏差 値 (-)	BET比 表面積 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	保磁力値		飽和磁化値		体積固有 抵抗値 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	黒色度 $L^*$ 値 (-)	カーボンブ ラック脱離 率 (%)	保磁力 値の変 化率 (%)	$\text{Fe}^{2+}$ / $\text{Fe}^{3+}$ (-)
						( $\text{kA/m}$ )	( $\text{Oe}$ )	( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	( $\text{emu/g}$ )					
実施例 1	0.050	0.012	4.2	1.35	46.1	136.2	1,711	53.0	53.0	$2.6\times 10^6$	22.2	3.9	0.0	0.0
〃 2	0.032	0.009	3.6	1.40	59.1	205.8	2,586	48.6	48.6	$7.9\times 10^6$	24.1	4.8	0.0	0.0
〃 3	0.050	0.012	4.2	1.35	45.5	136.3	1,713	51.6	51.6	$1.3\times 10^6$	21.2	1.6	0.0	0.0
〃 4	0.032	0.009	3.6	1.40	58.6	205.1	2,577	48.3	48.3	$6.1\times 10^6$	24.1	6.9	0.0	0.0
〃 5	0.032	0.010	3.2	1.40	59.1	206.0	2,588	48.1	48.1	$2.8\times 10^6$	23.8	2.3	0.0	0.0
比較例 1	0.050	0.013	3.8	—	50.1	135.6	1,704	54.1	54.1	$8.9\times 10^7$	27.6	68.3	0.0	0.0
〃 2	0.050	0.012	4.2	1.35	47.3	135.9	1,708	54.3	54.3	$7.6\times 10^9$	33.6	—	0.0	0.0
〃 3	0.032	0.009	3.6	—	58.3	206.6	2,584	49.1	49.1	$1.2\times 10^9$	30.1	—	0.0	0.0
〃 4	0.032	0.009	3.6	—	62.1	205.6	2,583	48.3	48.3	$6.5\times 10^7$	28.5	46.3	0.0	0.0
〃 5	0.051	0.013	3.9	—	63.8	135.1	1,698	52.6	52.6	$9.1\times 10^7$	27.2	28.2	0.0	0.0
〃 6	0.081	0.012	6.8	1.40	35.8	54.9	690	57.0	57.0	$6.3\times 10^7$	27.6	36.5	3.4	0.021
〃 7	0.080	0.012	6.7	1.45	31.2	51.7	650	58.3	58.3	$6.4\times 10^7$	28.3	—	13.6	0.084

【0179】比較例 6（特開平 4-157615 号公報 20 の実施例 1 の実験例）

板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末（平均粒子径 0.08  $\mu\text{m}$ 、平均厚さ 0.011  $\mu\text{m}$ 、板状比 7.0、保磁力値 54.1  $\text{kA/m}$ （680  $\text{Oe}$ ）、飽和磁化値 58  $\text{Am}^2/\text{kg}$ （58  $\text{emu/g}$ ）、黒色度  $L^*$  値 32.9、体積固有抵抗値  $2.8\times 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ ）10 g を管状還元炉に装填し、この還元炉に水蒸気を含む水素ガスを流通させながら 350℃ にて 4 時間の加熱処理を行った後、炉の温度を 250℃ に設定して炭酸ガスを流通させながら 4 時間加熱処理し、冷却後取り出して粒子表面に炭素を被着させた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を得た。この板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の炭素付着量は 6 重量% であった。

【0180】得られた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の諸特性を表 6 に示す。

【0181】比較例 7（特開昭 62-154228 号公報の実施例 1 の実験例）

塩化第二鉄（ $\text{FeCl}_2$ ）1 モル、塩化バリウム（ $\text{BaCl}_2$ ）1/8 モル、塩化コバルト（ $\text{CoCl}_2$ ）1/20 モル、及び塩化チタン（ $\text{TiCl}_4$ ）1/20 モルを

1 l の水に溶解し、この混合溶液を、5 モルの苛性ソーダを 1 l の水に溶解した苛性ソーダ水溶液に加えて攪拌した。次いで、この懸濁液を 1 日熟成した後、沈殿物をオートクレープ中に入れ、300℃ で 2 時間加熱反応させてバリウムフェライト粒子粉末を得た。得られたバリウムフェライト粒子粉末を水洗、乾燥した後、更に空气中、800℃ で 2 時間加熱処理した。次いで、水素ガス中、250℃ で 2 時間還元処理を行いバリウムフェライト粒子粉末を得た。

【0182】得られた板状マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末の諸特性を表 6 に示す。

【0183】＜磁気記録媒体の製造＞

実施例 6～13 及び比較例 7～18

磁性粒子の種類及びカーボンブラック微粒子粉末の添加量（磁性粒子粉末対比）を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして磁気記録媒体を製造した。

【0184】この時の主要製造条件及び諸特性を表 7 及び表 8 に示す。

【0185】

【表 7】

実施例	磁性塗料の製造			塗料特性	磁気記録媒体の特性									
	磁性粒子の種類	磁性粉／樹脂の重量 (一)	カーボンブラック微粒子粉末の添加量 (重量部)		粘度 (cP)	磁性層の膜厚 (μm)	保磁力値		Br/Bm (一)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収係数 (μm <sup>-1</sup> )	表面電気抵抗値 (Ω/cm <sup>2</sup> )
							(kA/m)	(Oe)						
実施例6	実施例1	5.0	1.0	2,790	3.5	137.8	1,731	0.89	182	7.8	144	1.48	2.2×10 <sup>8</sup>	
＃ 7	＃ 2	5.0	1.0	3,891	3.5	213.5	2,683	0.89	183	8.1	135	1.36	7.1×10 <sup>8</sup>	
＃ 8	＃ 3	5.0	1.0	2,560	3.5	137.4	1,726	0.89	183	8.3	142	1.49	3.4×10 <sup>8</sup>	
＃ 9	＃ 4	5.0	1.0	2,944	3.4	212.3	2,668	0.89	186	8.0	135	1.42	2.8×10 <sup>8</sup>	
＃ 10	＃ 5	5.0	1.0	2,790	3.5	211.8	2,662	0.89	188	7.6	135	1.36	9.6×10 <sup>8</sup>	
＃ 11	＃ 1	5.0	0.0	2,944	3.5	137.9	1,733	0.89	190	7.2	141	1.39	2.2×10 <sup>8</sup>	
＃ 12	＃ 3	5.0	2.5	3,738	3.5	137.9	1,733	0.88	186	8.1	143	1.58	1.3×10 <sup>8</sup>	
＃ 13	＃ 5	5.0	1.5	3,866	3.5	210.7	2,648	0.88	186	8.5	135	1.41	8.9×10 <sup>8</sup>	

【0186】

【表8】

比較例	磁性塗料の製造			塗料特性	磁気記録媒体の特性									
	磁性粒子の種類	磁性粉／樹脂の重量 (一)	カーボン・ブラック微粒子粉末の添加量 (重量部)		粘度 (cP)	磁性層の膜厚 (μ m)	保磁力値		Br/Bm (－)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収係数 (μ m <sup>-1</sup> )	表面電気抵抗値 (Ω /cm)
							(kA/m)	(Oe)						
比較例8	芯粒子1	5.0	1.0	2,048	3.5	136.1	1,710	0.84	160	14.6	133	0.62	6.2×10 <sup>13</sup>	
＃ 9	＃ 2	5.0	1.0	2,816	3.5	206.7	2,597	0.80	163	13.6	118	0.52	2.2×10 <sup>13</sup>	
＃ 10	比較例1	5.0	1.0	5,888	3.5	136.3	1,713	0.76	163	13.2	131	1.13	4.1×10 <sup>11</sup>	
＃ 11	＃ 2	5.0	1.0	2,560	3.5	135.9	1,708	0.78	158	14.4	129	0.63	7.6×10 <sup>11</sup>	
＃ 12	＃ 3	5.0	1.0	3,866	3.6	207.9	2,613	0.78	160	13.9	123	0.62	8.1×10 <sup>11</sup>	
＃ 13	＃ 4	5.0	1.0	2,944	3.5	208.5	2,620	0.74	160	13.7	120	1.15	6.5×10 <sup>10</sup>	
＃ 14	＃ 5	5.0	1.0	3,866	3.5	136.5	1,715	0.75	142	36.8	134	1.13	4.4×10 <sup>11</sup>	
＃ 15	＃ 6	5.0	1.0	3,328	3.5	58.7	738	0.78	150	21.3	133	1.10	8.6×10 <sup>10</sup>	
＃ 16	＃ 7	5.0	1.0	6,016	3.6	55.5	698	0.76	145	31.2	130	0.98	5.4×10 <sup>10</sup>	
＃ 17	芯粒子1	5.0	5.5	6,477	3.7	137.4	1,726	0.83	164	14.4	133	1.26	9.1×10 <sup>10</sup>	
＃ 18	＃ 1	5.0	10.0	5,632	3.7	135.5	1,703	0.79	131	36.8	116	1.40	5.7×10 <sup>9</sup>	
＃ 19	＃ 2	5.0	6.5	11,008	3.8	207.1	2,603	0.81	168	12.0	110	1.10	7.1×10 <sup>10</sup>	
＃ 20	＃ 2	5.0	10.0	10,240	3.6	207.5	2,608	0.72	140	41.6	98	1.36	5.5×10 <sup>9</sup>	

【0187】

【発明の効果】本発明に係る板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末は、 $\text{Fe}^{3+}$ を含有させることなく黒色度が高いとともに体積固有抵抗値が低く、且つ、分散性に優れているので、磁気記録層中に添加するカーボンブラック微粒子粉末量を可及的に減少させても光透過率が小さく、且つ、表面電気抵抗値が低く、しかも、表面平滑性に優れた磁気記録媒体を得ることができるので、高密度磁気記録媒体用磁性粒子粉末として好ましいものである。

【0188】本発明に係る磁気記録媒体は、前述した通り、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末が優れた黒色度と低い体積固有抵抗値を有することに起因して、光透過率が小さく、且つ、表面電気抵抗値が低いものであり、しかも、磁気記録層中に添加する

カーボンブラック微粒子粉末量を可及的に少なくすることができると板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末自体の分散性が向上することともあいまって表面が平滑であるので高密度記録用磁気記録媒体として好ましいものである。

【0189】尚、本発明に係る磁気記録媒体は、板状黒色複合マグネトプランバイト型フェライト粒子粉末を磁性粒子粉末として用いることで、粒子サイズが平均粒子径0.002～0.05 $\mu\text{m}$ 程度の微粒子粉末であって、BET比表面積値が大きく、溶剤による濡れが悪いという特性を有している事に起因して、ビヒクル中への分散が困難であるカーボンブラック微粒子粉末の磁気記録層中への添加量を可及的に減らすことができるため、工業的、経済的に有利であるとともに、安全上、衛生上からも好ましいものである。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 泰幸

山口県小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田工場内

(72)発明者 岩崎 敬介

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内